ISSN 2074-9414 (Print)
ISSN 2313-1748 (Online)

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2524
https://elibrary.ru/HDDTPP

Оригинальная статья
https://fptt.ru

Характеристика антиоксидантной активности CO_2-экстрактов бурых водорослей и стабилизации липидов

А. В. Табакаев, О. В. Табакаева*

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 25.03.2024
Принята после рецензирования: 08.04.2024
Принята к публикации: 07.05.2024

**О. В. Табакаева: yankovskaya68@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7068-911X*
А. В. Табакаев: https://orcid.org/0000-0001-5658-5069

© А. В. Табакаев, О. В. Табакаева, 2024

Аннотация.
Одной из основных проблем сохранения качества растительных масел при хранении является их подверженность окислению, что представляет собой определенную проблему, влияющую, в частности, на срок годности и безопасность. Цель работы заключалась в оценке антиоксидантных свойств сверхкритических экстрактов из бурых водорослей Дальневосточного региона *Undaria pinnatifida* и *Costaria costata* и изучении возможности их использования в качестве стабилизирующего агента для сохранения качества и безопасности пищевых растительных масел путем исследования влияния на кинетику окисления и гидролиза.
Объектами исследования являлись сверхкритические экстракты морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*. Использовались современные методы исследования – спектрофотометрический, высокоэффективная жидкостная хроматография.
Экспериментально доказано, что сверхкритические экстракты морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* являются источниками биоактивных веществ, таких как фенольные соединения, каротиноиды, маннит и характеризуются высоким уровнем проявления антиоксидантных свойств в части антирадикальной активности и эффективности, гидроксил-ион связывающей активности, активности поглощения супероксидных радикалов и Fe^{+2} хелатирующей активности. Фенольные соединения, обуславливающие проявление антиоксидантных свойств представлены 9 веществами. Сверхкритический экстракт морской бурой водоросли *C. costata* продемонстрировал более высокий уровень проявления антиоксидантных свойств, чем экстракт *U. pinnatifida*. Сверхкритический экстракт морской бурой водоросли *C. costata* проявляет более выраженное антиоксидантное влияние на окислительные процессы липидов в растительных маслах в сравнении с экстрактом *U. pinnatifida*. Стабилизация процессов гидролиза сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей *U. pinnatifida* и *C. costata* также является эффективной и позволяет увеличить срок хранения масел на 3 мес.
Использование сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* как антиоксидантов для стабилизации окисления липидов эффективно как для рафинированных, так и для нерафинированных растительных масел (соевого и подсолнечного). Полученные уравнения регрессии, описывающие закономерности изменения перекисного и кислотного чисел растительных масел стабилизированных сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*, характеризуются высокими коэффициентами аппроксимации.

Ключевые слова. Бурые водоросли, *Undaria pinnatifida*, *Costaria costata*, сверхкритические экстракты, антиоксиданты, растительные масла, окисление, гидролиз

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (Соглашение № 23-26-00197).

Для цитирования: Табакаев А. В., Табакаева О. В. Характеристика антиоксидантной активности CO_2-экстрактов бурых водорослей и стабилизации липидов // Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 3. С. 585–597. https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2524

https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2524
https://elibrary.ru/HDDTPP

Original article
Available online at https://fptt.ru/en

Antioxidant Activity of Brown Algae CO_2 Extracts and Lipid Stability

Anton V. Tabakaev, Oksana V. Tabakaeva*

Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia

Received: 25.03.2024
Revised: 08.04.2024
Accepted: 07.05.2024

**Oksana V. Tabakaeva: yankovskaya68@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-7068-911X*
Anton V. Tabakaev: https://orcid.org/0000-0001-5658-5069

© A.V. Tabakaev, O.V. Tabakaeva, 2024

Abstract.
Vegetable oils are susceptible to oxidation during storage, which is a serious problem for shelf-life and food safety. The article describes the antioxidant properties of supercritical extracts from brown algae (*Undaria pinnatifida* and *Costaria costata*), Russian Far East. It also explains their prospects as stabilizers that preserve the quality and safety of vegetable oils by affecting the kinetics of oxidation and hydrolysis.
The study featured supercritical extracts of marine brown algae *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata* from Russian Far East. The methods involved spectrophotometry and high-performance liquid chromatography.
Supercritical extracts of marine brown algae proved to be reliable sources of bioactive substances, e.g., phenolic compounds, carotenoids, and mannitol. They also possessed antioxidant properties in terms of antiradical activity, hydroxyl ion binding, superoxide radical absorption, and Fe^{+2} chelating. The experiments revealed nine phenolic compounds responsible for antioxidant properties. The supercritical extract of *Costaria costata* demonstrated a greater antioxidant effect on lipid oxidation in vegetable oils than *Undaria pinnatifida*. Both algae proved effective in stabilizing hydrolysis and were able to increase the shelf-life of soy and sunflower oils by three months.
Supercritical extracts of *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata* served as antioxidants to stabilize lipid oxidation in refined and unrefined soy and sunflower oils. The research revealed high approximation coefficients for regression equations describing the patterns of changes in the peroxide and acid numbers of vegetable oils stabilized with supercritical extracts of these marine brown algae.

Keywords. Brown algae, *Undaria pinnatifida*, *Costaria costata*, supercritical extracts, antioxidants, vegetable oils

Financing. The research was supported by the Russian Science Foundation, Agreement No. 23-26-00197.

For citation: Tabakaev AV, Tabakaeva OV. Antioxidant Activity of Brown Algae CO_2 Extracts and Lipid Stability. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(3):585–597. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2524

Введение

Одной из основных проблем сохранения качества растительных масел в хранении является их подверженность окислению, что представляет собой определенную проблему, влияющую на срок годности и безопасность. При воздействии кислорода воздуха, в пищевых растительных маслах происходят различные химические реакции с образованием различных продуктов первичного (перекисей и гидроперекисей) и вторичного (альдегиды и кетоны) окисления, а также свободных радикалов, негативно влияющих на качество, на органолептические характеристики, а также на безопасность [1–4]. Нежелательным процессом изменения качества растительных масел в процессе хранения является гидролиз триглицеридов, приводящий к образованию и накоплению свободных жирных кислот [5, 6].

С целью повышения качества и безопасности пищевых растительных масел в хранении применяется стабилизация с помощью антиоксидантов [7, 8]. Антиоксиданты являются важными ингредиентами в пищевой промышленности и играют значительную роль в стабилизации качества растительных масел. Выбор антиоксиданта для стабилизации растительных масел – это достаточно сложная задача, требующая учета различных факторов, таких как тип масла, его состав, срок хранения и технологические особенности производства. Существует множество антиоксидантов природного и искусственного происхождения, включая такие соединения, как витамин Е, розмариновая кислота, бутилгидроксианизол, бутилгидрокситолуол и другие, которые применяются для стабилизации процессов окисления липидов. Оптимальные условия применения антиоксидантов зависят от конкретного вида расти-

тельного масла и его предназначения. Необходимо учитывать как физико-химические свойства масла, так и требования потребителей по сохранности его качества, вкусовым и ароматическим характеристикам [9–11].

Стабилизация качества растительных масел с помощью антиоксидантов является важным и неотъемлемым этапом производства. Она позволяет не только продлить срок хранения масел, но и сохранить их полезные свойства для здорового питания. Разработка и применение эффективных антиоксидантов является актуальной задачей для улучшения качества растительных масел и обеспечения их безопасности. Необходимо учитывать, что применение антиоксидантов также может иметь свои недостатки. Некоторые исследования ассоциируют длительное употребление синтетических антиоксидантов с негативными последствиями для здоровья [12–14]. Поэтому важно проводить соответствующие исследования и строго контролировать использование этих добавок в пищевой промышленности. Предпочтение использования натуральных антиоксидантов является обоснованным с учетом их безопасности и эффективности. Большую группу натуральных антиоксидантов составляют экстракты биологически активных веществ из растительного сырья. Отдельно можно выделить флюидные экстракты, получаемые с использованием сверхкритической технологии – инновационного метода извлечения биологически активных веществ из растений, характеризующегося высокой эффективностью и экологичностью. Сверхкритические экстракты представляют собой концентрированные формы растительных соединений и обладают значительным потенциалом в области антиоксидантной защиты [15–18].

Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов обусловлены высоким содержанием биологически активных веществ, в частности флавоноидов, полифенолов, витаминов С и Е, ксантофиллов и др., являющихся мощными нейтрализаторами свободных радикалов. Сверхкритические экстракты с их антиоксидантными свойствами представляют собой важный инструмент в стабилизации качества пищевых липидов. Благодаря своей высокой биологической активности, сверхкритические экстракты с антиоксидантными свойствами представляют собой перспективное направление для разработки инновационных препаратов и продуктов в различных практических сферах деятельности, таких как пищевая промышленность, фармация, косметология и др. [19–22].

Сверхкритические экстракты бурых водорослей являются одним из самых эффективных, интересных и перспективных способов получения и использования их уникальных биологически активных веществ. Одним из важных исследуемых свойств бурых водорослей являются их антиоксидантные свойства. Антиоксиданты, содержащиеся в водорослях, играют важную роль в борьбе с окислительным стрессом, вызванным воздействием свободных радикалов в организме человека. Они способны защитить клетки от повреждений, вызванных окислительными процессами, и таким образом укрепить иммунную систему и предотвратить развитие различных заболеваний [23–28]. Бурые водоросли, их биологически активные вещества и сверхкритические экстракты являются объектом интенсивных исследований, направленных на расширение их применения, в частности в пищевых системах.

Целью исследования являлась оценка антиоксидантных свойств сверхкритических экстрактов из бурых водорослей Дальневосточного региона *Undaria pinnatifida* и *Costaria costata* и возможности их использования в качестве стабилизирующего агента для сохранения качества и безопасности пищевых растительных масел путем исследования влияния на кинетику окисления и гидролиза.

Объекты и методы исследования

В качестве растительной матрицы для получения сверхкритических экстрактов использовались сухие бурые водоросли *Undaria pinnatifida* и *Costaria costata*. Сверхкритические экстракты получали с использованием системы TharSCF SFE-500. В качестве модификатора использовали этанол, массовая доля 5 %. Скорость потока составляла 10 мл/мин. для сверхкритического CO_2 и 1,0 мл/мин. для этанола. Для экстракции использовали образцы по 28 г сухой бурой водоросли. Используемое давление 300 бар, время экстракции 60 мин., температура процесса 60 °С.

Химикаты и реагенты. 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил, бутилгидрокситолуол, 2,6-ди трет бутил-4-метилфенол (ионол), дубильная кислота были приобретены у компании Sigma-Aldrich. Фенольный реагент Folin-Ciocalteu был приобретен у компании Fluka. Все остальные реагенты были аналитического класса.

Содержание каротиноидов определяли спектрофотометрическим методом. Выделение пигментного комплекса из тканей бурых водорослей *U. pinnatifida* и *C. costata* проводили 100%-ным ацетоном, полученный гомогенат проходил фильтрацию с использованием фильтра Шотта при помощи водоструйного насоса. Затем проводили реэкстракцию каротиноидов гексаном. Определение количественного содержания каротиноидов проводили спектрофотометрическим методом с использованием сканирующего спектрофотометра марки UV-1800, длина волны 450 нм [29].

Общее содержание фенольных соединений определялось с использованием спектрофотометрического метода на основе взаимодействия с реактивом Folin-Ciokalteu, являющегося основным методом для определения суммарного содержания фенолов в лекарственном растительном сырье и пищевых продуктах [30]. Определение осуществлялось с использованием сканирующего спектрофотометра марки UV-1800. Количественное содержание суммы фенольных соединений представлено в пересчете на галловую кислоту. Идентификация фенольных соединений проводилась с

использованием высокоэффективной жидкостной хроматографией, жидкостный хроматограф высокого давления LC-20A, при температуре 30 °C на обратнофазной колонке (Phenomenex RPC18 250 мм × 4,6 мм, 5 мкм, Торранс, Калифорния, США). Экстракты пропускали через фильтр 0,45 мкм (Millipore, Westboro, MA, USA) перед инъекцией в высокоэффективную жидкостную хроматографию. Общее время выполнения составило около 50 мин. при скорости потока 0,6 мл/мин. Подвижной фазой был метанол (б): вода (а) с 0,2 % уксусной кислотой (65:35, в/в). Градиентное элюирование проводили следующим образом: 0–2 мин., 5 % (б) изократический; 2–10 мин., линейный градиент 5–25 % (б); 10–20 мин., линейный градиент 25–40 % (в); 20–30 мин., линейный градиент 40–50 % (в); 30–40 мин., линейный градиент 50–100 % (в); 40–45 мин., 100 % (в) изократический и 45–55 мин., линейный градиент 100–5 % (в). Индивидуальные фенольные соединения идентифицировали путем сравнивания их времени удерживания с тем же для подлинных стандартов (Сигма, США) с использованием тех же условий. Одновременный контроль длины волны обнаружения был установлен на 324 нм для хлоргеновой, кофейной, 2,5-дигидроксибензойной, кумаровой, феруловой и салициловой кислот и 277 нм для галлата эпигалокатехина, эпикатехина, галлата эпикатехина и сиринговой кислоты. Количественная оценка каждого соединения была определена на основании измерений пиковой площади с использованием градуировочного графика для каждого соединения.

Определение содержания маннита проводили спектрофотометрическим методом, основанном на образовании медных комплексов при периодатном окислении по ГОСТ 26185-84.

Определение антиоксидантной активности

ДФПГ радикал анализ

Антирадикальные свойства полученных сверхкритических экстрактов оценивали по степени взаимодействия со стабильным свободным 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил радикалом *in vitro* [31]. Оптическую плотность измеряли на сканирующем спектрофотометре UV-1800, при λ = 517 нм.

Антирадикальные свойства описывали следующими показателями:

– радикалсвязывающая активность (РСА), %:

$$РСА = [A_0 - A_1] / A_0 \times 100 \quad (1)$$

где A_0 – оптическая плотность раствора контроля, A_1 – оптическая плотность экстракта;

– эффективная концентрация вещества, при которой восстанавливается 50 % свободных радикалов ДФПГ (EC_{50}), мг/мл;

– время восстановления половины количества радикала (TEC_{50}), мин;

– антирадикальная эффективность (АЕ) – характеристика, связывающая время восстановления половины количества радикала (TEC_{50}) и необходимую для этого концентрацию субстрата (EC_{50}):

$$AE = 1/ [EC_{50} \times TEC_{50}] \quad (2)$$

Гидроксил-ион связывающая активность. Спектрофотометрическое определение ингибирования гидроксильных радикалов (OH). Гидроксил-ион связывающая активность полученных экстрактов определялась согласно [30]. 1,5 мМ $FeSO_4$ (0,5 мл) смешивали с 6 мМ H_2O_2 (0,35 мл), 20 мМ салицилатом натрия (0,15 мл) и различными концентрациями (0,2–1,0 мг/мл) образца (по 1 мл). Оптическую плотность образовавшегося гидроксилированного салицилатного комплекса измеряли на сканирующем спектрофотометре марки UV-1800, при λ = 562 нм. Положительным контролем являлась аскорбиновая кислота. Расчет гидроксил-ион связывающей активности, %, проводили по следующей формуле:

$$\text{гидроксил-ион связывающая активность} = 1 - [A_1 - A_2]/A_0 \times 100 \quad (3)$$

где A_1 − оптическая плотность сверхкритического экстракта, A_0 − оптическая плотность контрольного раствора, а A_2 − оптическая плотность заготовки реагента без салицилата натрия.

Активность поглощения супероксидных радикалов определяли по методу Ruch и др. [33]. Оптическую плотность измеряли на сканирующем спектрофотометре марки UV-1800, при λ = 230 нм.

Активность поглощения супероксидных радикалов, %, определяли формулой:

$$\text{Активность поглощения супероксидных радикалов} = [A_0 - A_1/A_0] \times 100 \quad (4)$$

где A_0 − оптическая плотность раствора контроля, A_1 − оптическая плотность сверхкритического экстракта.

Определение Fe^{+2} хелатирующей активности проводили согласно [32]. Измеряли оптическую плотность при длине волны 510 нм. Контрольный образец содержит 50 мкл 0,05 % галловой кислоты. Хелатирующую активность рассчитывали по формуле:

$$\text{\% ингибирования} = A_x / A_{стандарта} \times 100 \quad (5)$$

В исследовании использовали рафинированное дезодорированное соевое масло (производитель ООО «Приморская соя», Приморский край), рафинированное подсолнечное масло (производитель ООО МЗ «Юг Руси», Ростовская область), нерафинированное соевое масло (производитель ООО «Мерси-Трейд»), нерафинированное подсолнечное масло (производитель АО «Астон», Ростовская область), в которые вносили сверхкритические экстракты бурых водорослей *U. pinnatifida* и *C. costata* в массовой доле 1 %. В качестве контроль-

ных образцов использовали те же самые масла, но без внесения сверхкритических экстрактов.

Определение кислотного числа осуществляли нейтрализацией свободных жирных кислот, содержащихся в навеске, спиртовым раствором гидрооксида натрия по ГОСТ 31933-2012, перекисного числа по ГОСТ ISO 3960-2013. Кислотное и перекисное числа в экспериментальных и контрольных образцах определяли каждые 30 дней в течение15 мес.

Хранение контрольных и экспериментальных образцов растительных масел осуществляли в стеклянной таре без доступа света и кислорода при температуре 20 ± 2 °С.

Статистический анализ

Данные были получены в виде среднего и стандартного отклонения и проанализированы с помощью односторонней ANOVA с помощью SPSS версии 11.5 для Windows. Разница в средних значениях считалась достоверной при $p < 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Сверхкритические экстракты бурых водорослей являются источниками биоактивных молекул определенных классов, которые характеризуются различной биологической активностью, в частности антиоксидантными свойствами [35]. Содержание основных биологически активных веществ в сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона *Undaria pinnatifida* и *Costaria costata* представлено в таблице 1.

Данные таблицы 1 свидетельствуют, что в сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* преобладают фенольные соединения, содержание которых максимально в экстракте *C. costata*. Содержание пигментов (хлорофиллов и каротиноидов) также максимально в экстракте *C. costata*.

Проявление антиоксидантных свойств экстрактов обуславливается наличием определенных биологически активных веществ, чаще всего фенольных соединений, что справедливо и для водорослей [34−36]. Исходя из этого, определено качественное и количественное содержание основных фенольных соединений, идентифицированных в сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* (табл. 2).

Данные таблицы 2 демонстрируют, что в составе сверхкритических экстрактов бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* идентифицировано 9 фенольных соединений, 6 из которых

Таблица 1. Содержание основных биологически активных веществ в сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона

Table 1. Biologically active substances in supercritical extracts of *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata*

Группа соединений, соединения	Содержание в экстракте, мг/г сухого веса CO_2 экстракта	
	Undaria pinnatifida	*Costaria costata*
Полифенолы	25,13 ± 1,12	28,75 ± 1,40
Маннит	4,68 ± 0,23	8,20 ± 0,40
Хлорофилл	0,03 ± 0	0,02 ± 0
Каротиноиды	0,02 ± 0	0,07 ± 0

Данные средние ± СО, n = 3.

Таблица 2. Содержание основных фенольных соединений, идентифицированных в сверхкритических экстрактах бурых водорослей

Table 2. Phenolic compounds in supercritical extracts of *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata*

Соединение	Rt, мин	Содержание, мг/г	
		Undaria pinnatifida	*Costaria costata*
324 нм			
Кофейная кислота	10,49	2,30 ± 0,11	1,85 ± 0,09
2,5-Дигидроксибензойная кислота	17,43	0,89 ± 0,03	1,15 ± 0,05
Кумаровая кислота	20,56	8,04 ± 0,31	6,57 ± 0,30
Феруловая кислота	24,19	14,88 ± 0,53	12,02 ± 0,58
Салициловая кислота	44,92	4,90 ± 0,22	6,12 ± 0,28
277 нм			
Галлат эпигаллокатехина	8,13	7,02 ± 0,28	9,87 ± 0,46
Эпикатехин	10,11	36,40 ± 1,61	25,58 ± 1,12
Галлат эпикатехина	13,00	0,52 ± 0,01	1,04 ± 0,05
Сиринговая кислота	14,78	41,28 ± 2,06	58,90 ± 2,01

являются кислотами. Мажорными фенольными соединениями в обоих сверхкритических экстрактах являются эпикатехин, галлат эпигаллокатехина, сиринговая, кумаровая, феруловая и салициловая кислоты. Минимальное содержание определено для галлат эпикатехина и 2,5-дигидроксибензойной кислоты. Сверхкритический экстракт бурой водоросли *C. costata* характеризуется более высоким содержанием 2,5-дигидроксибензойной, салициловой и сиринговой кислот, галлат эпигаллокатехина и галлат эпикатехина в сравнении с экстрактом *U. pinnatifida*. Полученные данные согласуются с результатами других исследователей, доказывающих, что идентифицированные в сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* фенольные соединения являются характерными для бурых водорослей [39–42].

Оценка антиоксидантной активности сверхкритических экстрактов бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* проведена путем исследования нескольких характеристик – радикалсвязывающих свойств (радикалсвязывающая активность, эффективная концентрация вещества, при которой восстанавливается 50 % свободных радикалов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил, время восстановления половины количества радикалов ДФПГ, антирадикальная эффективность), гидроксил-ион связывающей активности, активности поглощения супероксидных радикалов и Fe^{+2} хелатирующей активности. 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил – это соединение, обладающее выраженными свойствами свободного радикала, что делает его особенно ценным в органическом синтезе и исследованиях в области оксидоредукции. Его способность образовывать стойкие радикальные центры открывает широкий спектр возможностей для различного применения. В представленном исследовании свободный радикал 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил использован как маркер оценки способности антиоксидантных соединений сверхкритических экстрактов бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* поглощать протонные радикалы или быть донорами водорода.

Антирадикальные свойства сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* представлены в таблице 3.

Максимальную радикал связывающую активность демонстрирует сверхкритический экстракт бурой водоросли *C. costata* – на 6,8 % больше, чем экстракт *U. pinnatifida*. Эффективная концентрация вещества, при которой восстанавливается 50 % свободных радикалов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил (EC_{50}) и время восстановления половины количества радикала (TEC_{50}) наибольшая для сверхкритического экстракта *U. pinnatifida*. Значение антирадикальной эффективности максимально для сверхкритического экстракта *C. costata*. Анализ уровня проявления антирадикальных свойств позволяет утверждать, что сверхкритический экстракт *C. costata* характеризуется более высокой активностью, чем сверхкритический экстракт *U. pinnatifida* – антирадикальная эффективность превышает на 43,5 %, концентрация EC_{50} – на 10,1 %, время TEC_{50} – на 28,8 %. Полученные результаты позволяют предположить о корреляции уровня проявления антирадикальных свойств и содержанием фенольных соединений и каротиноидов. Сверхкритический экстракт *C. costata* характеризовался в сравнение с сверхкритическим экстрактом *U. pinnatifida* более высоким содержанием фенольных соединений – превышение составило 14,4 %, а также каротиноидов – превышение 3,5 раза. Представленные данные доказывают способность фенольных соединений и каротиноидов, присутствующих в исследованных сверхкритических экстрактах бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*, быть поглотителями свободных радикалов. Антирадикальные свойства фенольных соединений и каротиноидов бурых водорослей доказаны и другими исследованиями [43–45].

Кроме антирадикальных свойств, антиоксидантные свойства биологически активных веществ сверхкритических экстрактов бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* оценены способностью эффективно ингибировать окисление дезоксирибозы реакционноспособным гидроксил-ион радикалом (OH•), активностью поглощения супероксидных радикалов и Fe^{+2} хелатирующей активностью. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Полученные в таблице 4 данные демонстрируют максимальную гидроксил-ион связывающую активность для сверхкритического экстракта *C. Costata* на 22,2 % больше, чем у сверхкритического экстракта *U. pinnatifida*. Характеристика активности поглоще-

Таблица 3. Антирадикальные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 3. Antiradical properties of supercritical extracts of *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata*

Вид водоросли	Антирадикальные свойства			
	Радикал связывающая активность, %	EC_{50}, мкг/мл	TEC_{50}, мин.	АЕ, мкг/л·с
Undaria pinnatifida	62,8 ± 2,9	20,7 ± 1,0	21,0 ± 1,0	0,0023 ± 0
Costaria costata	67,1 ± 3,2	18,8 ± 0,9	16,3 ± 0,9	0,0033 ± 0

Данные средние ± СО, n = 3.

Таблица 4. Антиоксидантные свойства сверхкритических экстрактов бурых водорослей

Table 4. Antioxidant properties of supercritical extracts of *Undaria pinnatifida* and *Costaria costata*

Вид водоросли	Гидроксил-ион связывающая активность, %	Активность поглощения супероксидных радикалов, %	Fe^{+2} хелатирующая активность, %
Undaria pinnatifida	55,3 ± 2,7	14,7 ± 0,7	40,5 ± 1,8
Costaria costata	67,6 ± 3,3	10,2 ± 0,5	44,1 ± 2,2

ния супероксидных радикалов показала обратное, максимальное значение определено для сверхкритического экстракта *U. Pinnatifida* на 44,1 % больше. Различие значений Fe^{+2} хелатирующей активности составило 8,9 %, максимальная для сверхкритического экстракта *C. costata*.

Бурые водоросли характеризуются наличием специфичных фенольных соединений – флоратанинов, которые характеризуются доказанными антиоксидантными свойствами, в том числе являются сильными хелаторами тяжелых металлов. Достаточно высокий уровень проявления гидроксил-ион связывающей активности и Fe^{+2} хелатирующей активности связан с значительным содержанием флоратанинов [46–49].

Учитывая, что бурые водоросли характеризуются содержанием большого числа сложных химических соединений, можно предположить, что за проявление антиоксидантных свойств ответственны не только фенольные соединения. Имеется достаточно много исследований, доказывающих антиоксидантные свойства каротиноидов и сульфатированных гетерополисахаридов бурых водорослей [50, 51].

Перекисное число, характеризующее стойкость липидов к окислению, является важным показателем, характеризующим не только качество масложирового продукта, но и его безопасность, так как в процессе окисления происходит накопление первичных и вторичных продуктов, являющихся токсичными. Допустимое значение перекисного числа нормируется ТР ТС 021-2012, для растительных масел оно не должно превышать значение 10 мэкв/кг. Основываясь на доказанных антирадикальных и антиоксидантных свойствах сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*, они были использованы в качестве стабилизирующих агентов в пищевых растительных маслах. С целью более корректного анализа в качестве модельных систем использованы 2 вида традиционных, широко употребляемых растительных масел – соевое и подсолнечное в двух модификациях (рафинированное и нерафинированное). Контролем служили растительные масла без добавления сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*. Кинетика окисления (изменение перекисного числа) исследованных модельных систем представлена на рисунке 1.

Данные рисунка 1 свидетельствуют, что сверхкритические экстракты морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* являются антиоксидантами, замедляющими процесс окисления липидов. И для соевого, и для подсолнечного, как рафинированного, так и нерафинированного растительных масел перекисные числа модельных систем с сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* ниже, чем у контрольных систем. Растительные масла без добавок сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* в процессе хранения достигают нормативного значения перекисного числа после 12 мес. хранения, для растительных масел с добавками это значение достигается после 15 мес. Необходимо отметить, что стабилизация окисления липидов сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* эффективна как для рафинированных, так и для нерафинированных растительных масел (соевого и подсолнечного). При добавлении сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* практически нивелируется разница в динамике окисления между рафинированными и нерафинированными маслами, в то время как для растительных масел без добавок она является существенной. Сверхкритический экстракт морской бурой водоросли Дальневосточного региона *C. costata* проявляет более выраженное антиоксидантное влияние на окислительные процессы липидов в растительных маслах в сравнении с экстрактом *U. pinnatifida*, что объясняется более высоким уровнем проявления антиоксидантных свойств. Использование сверхкритических экстрактов из растительного сырья в качестве антиоксидантов для масложировых продуктов является эффективным, что подтверждается другими исследованиями [52–57].

Проведена статистическая обработка результатов получением уравнений регрессии, описывающих изменение перекисного числа липидов растительных масел с сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*. Полученные данные представлены в таблице 5.

Как видно из данных таблицы 5, коэффициенты аппроксимации, характеризующие полученные уравнения регрессии являются высокими и составляют не менее 0,9955. Область существования полученных уравнений регрессии x (0–20) мес.

Кроме перекисного числа, не менее важной характеристикой, является кислотное число, характеризующее

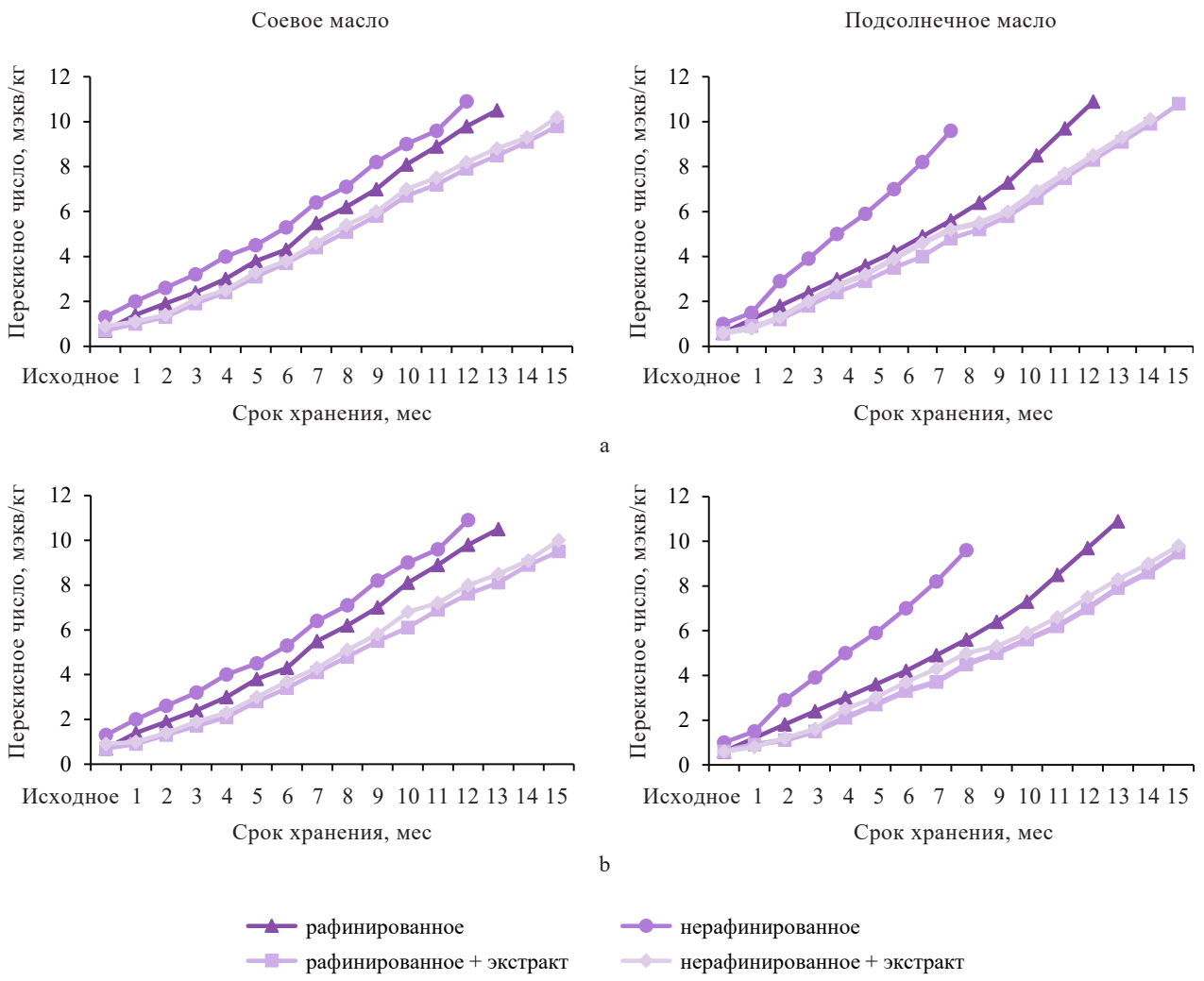

Рисунок 1. Кинетика изменения перекисного числа растительных масел с сверхкритическими экстрактами бурых водорослей: a – *Undaria pinnatifida*; b – *Costaria costata*

Figure 1. Kinetics of changes in peroxide number of vegetable oils with supercritical extracts of brown algae: a – *Undaria pinnatifida*; b – *Costaria costata*

Таблица 5. Уравнения регрессии, описывающие динамику изменения перекисного числа растительных масел с сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей от времени хранения

Table 5. Effect of storage time on peroxide value of vegetable oils with supercritical extracts of brown algae: regression equations

Объект	Перекисное число			
	Undaria pinnatifida		*Costaria costata*	
	Уравнение регрессии	Коэффициент аппроксимации	Уравнение регрессии	Коэффициент аппроксимации
Соевое нерафинированное	$y = 0{,}0084x^2 + 0{,}5099x + 0{,}0159$	$R^2 = 0{,}996$	$y = 0{,}0109x^2 + 0{,}4543x + 0{,}0546$	$R^2 = 0{,}9955$
Соевое рафинированное	$y = 0{,}0078x^2 + 0{,}5049x - 0{,}1093$	$R^2 = 0{,}9972$	$y = 0{,}0205x^2 + 0{,}8738x - 0{,}0167$	$R^2 = 0{,}9974$
Подсолнечное нерафинированное	$y = 0{,}0099x^2 + 0{,}4682x - 0{,}0073$	$R^2 = 0{,}9973$	$y = 0{,}0113x^2 + 0{,}4323x - 0{,}0366$	$R^2 = 0{,}9974$
Подсолнечное рафинированное	$y = 0{,}0162x^2 + 0{,}351x + 0{,}1632$	$R^2 = 0{,}9992$	$y = 0{,}0169x^2 + 0{,}3116x + 0{,}1607$	$R^2 = 0{,}9988$

Примечание: y (мэкв/кг) – перекисное число; x (мес) – продолжительность хранения.

Note: y (meq/kg) – peroxide number; x (months) – storage time.

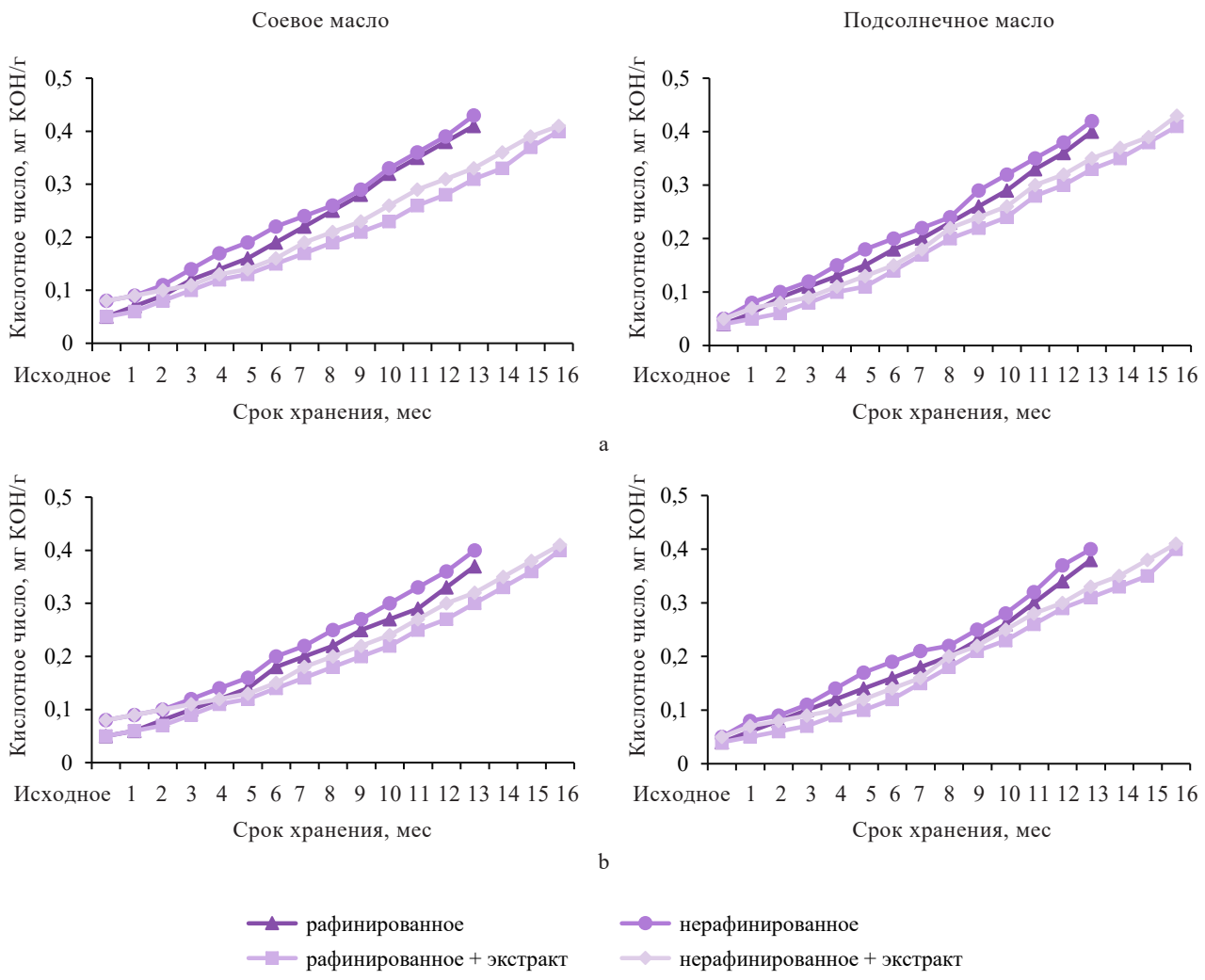

Рисунок 2. Кинетика изменения кислотного числа растительных масел с сверхкритическими экстрактами бурых водорослей: a – *Undaria pinnatifida*; b – *Costaria costata*

Figure 2. Kinetics of changes in acid value of vegetable oils with supercritical extracts of brown algae: a – *Undaria pinnatifida*; b – *Costaria costata*

степень гидролиза липидов и накопление свободных жирных кислот. Увеличение кислотного числа негативно влияет на качество и безопасность растительных масел, нормативное значение – не более 0,4 мг КОН/г. На рисунке 2 представлена кинетика гидролиза липидов модельных систем путем изменения кислотного числа.

Визуализация закономерностей изменения кислотных чисел растительных масел с добавками сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* и без, представленная на рисунке 2, демонстрирует стабилизацию процессов гидролиза. Кислотное число контрольных образцов превышает нормативное значение на 13-м мес. хранения, для модельных систем с сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* на 16 мес. Установленные закономерности изменения кислотных чисел растительных масел с добавками сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* и без аналогичны закономерностям, определенным для изменения перекисных чисел. Полученные данные согласуются с результатами других исследователей [56, 57].

Путем статистической обработки результатов получены уравнения регрессии, представляющие математическое описание процесса гидролиза липидов растительных масел с добавками сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*.

Коэффициенты аппроксимации для уравнений регрессии, представленные в таблице 6, являются высокими и составляют не менее 0,9945. Область существования полученных уравнений регрессии x (0–20) мес.

Таблица 6. Уравнения регрессии, описывающие динамику изменения кислотного числа растительных масел с сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей от времени хранения

Table 6. Effect of storage time on acid value of vegetable oils with supercritical extracts of brown algae: regression equations

Объект	Перекисное число			
	Undaria pinnatifida		*Costaria costata*	
	Уравнение регрессии	Коэффициент аппроксимации	Уравнение регрессии	Коэффициент аппроксимации
Соевое нерафинированное	$y = 0{,}0006x^2 + 0{,}0112x + 0{,}0616$	$R^2 = 0{,}9973$	$y = 0{,}0008x^2 + 0{,}0071x + 0{,}0697$	$R^2 = 0{,}9983$
Соевое рафинированное	$y = 0{,}0005x^2 + 0{,}0119x + 0{,}0397$	$R^2 = 0{,}9987$	$y = 0{,}0007x^2 + 0{,}0091x + 0{,}0409$	$R^2 = 0{,}9991$
Подсолнечное нерафинированное	$y = 0{,}0005x^2 + 0{,}0162x + 0{,}0263$	$R^2 = 0{,}9953$	$y = 0{,}0006x^2 + 0{,}0122x + 0{,}0341$	$R^2 = 0{,}9959$
Подсолнечное рафинированное	$y = 0{,}0005x^2 + 0{,}0156x + 0{,}0138$	$R^2 = 0{,}997$	$y = 0{,}0006x^2 + 0{,}0122x + 0{,}0181$	$R^2 = 0{,}9945$

Примечание: y (мг КОН/г) – кислотное число; x (мес.) – продолжительность хранения.

Note: y (mg KOH/g) – acid number; x (months) – storage time.

Выводы

Таким образом, экспериментально доказано, что сверхкритические экстракты морских бурых водорослей Дальневосточного региона *Undaria pinnatifida* и *Costaria costata* являются источниками биоактивных веществ, таких как фенольные соединения, каротиноиды, маннит и характеризуются высоким уровнем проявления антиоксидантных свойств в части антирадикальной активности и эффективности, гидроксил-ион связывающей активности, активности поглощения супероксидных радикалов и Fe^{+2} хелатирующей активности. Фенольные соединения, обуславливающие проявление антиоксидантных свойств представлены 9 веществами. Сверхкритический экстракт морской бурой водоросли Дальневосточного региона *C. costata* продемонстрировал более высокий уровень проявления антиоксидантных свойств, чем экстракт *Undaria pinnatifida*. Использование сверхкритических экстрактов морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* как антиоксидантов для стабилизации окисления липидов эффективно как для рафинированных, так и для нерафинированных растительных масел (соевого и подсолнечного). Сверхкритический экстракт морской бурой водоросли Дальневосточного региона *C. costata* проявляет более выраженное антиоксидантное влияние на окислительные процессы липидов в растительных маслах в сравнении с экстрактом *U. pinnatifida*. Стабилизация процессов гидролиза сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata* также является эффективной и позволяет увеличить срок хранения масел на 3 мес. Полученные уравнения регрессии, описывающие закономерности изменения перекисного и кислотного чисел растительных масел стабилизированных сверхкритическими экстрактами морских бурых водорослей Дальневосточного региона *U. pinnatifida* и *C. costata*, характеризуются высокими коэффициентами аппроксимации.

Критерии авторства

Авторы в равной степени участвовали в написании рукописи и несут равную ответственность.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что никакого конфликта интересов, связанного с публикацией данной статьи, нет.

Contribution

All the authors contributed equally to the study and bear equal responsibility for information published in this article.

Conflict of interest

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

References/Список литературы

1. Machado M, Rodriguez-Alcalá LM, Gomes AM, Pintado M. Vegetable oils oxidation: mechanisms, consequences and protective strategies. Food Reviews International. 2023;39(7):4180–4197. https://doi.org/10.1080/87559129.2022.2026378

2. Siddiq A, Ambreen G, Hussain K, Baig SG. Oxidative stress and lipid per-oxidation with repeatedly heated mix vegetable oils in different doses in comparison with single time heated vegetable oils. Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences. 2019;32(5):2099–2105.

3. Nguyen KA, Hennebelle M, van Duynhoven JPM, Dubbelboer A, Boerkamp VJP, Wierenga PA. Mechanistic kinetic modelling of lipid oxidation in vegetable oils to estimate shelf-life. Food Chemistry. 2024;433:137266. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.137266

4. Chen X-W, Li X-X, Hu Q-H, Sun S-D, Wan Z-L. Multifactorial revealing the association between components and lipid oxidation of edible vegetable oils in bulk and emulsion systems. LWT. 2023;183:114909. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.114909

5. Machado SA, Da Rós PCM, de Castro HF, Giordani DS. Hydrolysis of vegetable and microbial oils catalyzed by a solid preparation of castor bean lipase. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. 2021;37:102188. https://doi.org/10.1016/j.bcab.2021.102188

6. Jaarin K, Kamisah Y. Lipid peroxidation. In: Catala A, editor. Repeatedly Heated Vegetable Oils and Lipid Peroxidation. Argentina: Universidad Nacional de La Plata; 2012. pp.211–228. https://doi.org/10.5772/46076

7. Zubova EV, Shamina EI. The effect of antioxidants on quality and storage vegetable oils. Vestnik of Nizhny Novgorod State Agrotechnological University. 2017;(1):42–46 (In Russ.). [Зубова Е. В., Шамина Е. И. Влияние антиоксидантов на качество и хранение растительных масел // Вестник нижегородской государственной сельскохозяйственной академии. 2017. № 1. С. 42–46.]. https://www.elibrary.ru/YSGUZZ

8. Averyanova EV, Shkolnikova MN, Chugunova OV. Antioxidant properties of triterpenoids in fat-containing products. Food Processing: Techniques and Technology. 2022;52(2):233–243. (In Russ.). https://doi.org/10.21603/2074-9414-2022-2-2358; https://www.elibrary.ru/OZYTYK

9. Nechaev AP, Samoylov AV, Bessonov VV, Nikolaeva YuV, Tarasova VV, Pilipenko OV. Influence of antioxidants in native and micelled forms on the shelf life of the emulsion fat product. Problems of Nutrition. 2020;89(5):101–109. (In Russ.). https://doi.org/10.24411/0042-8833-2020-10070; https://www.elibrary.ru/WWGVZA

10. Timakova RT. Study of the effect of medicinal and technical raw materials of antioxidant orientation on the storage capacity of sunflower oil. XXI Century: Resumes of the Past and Challenges of the Present Plus. 2021;10(10):161–164. (In Russ.). https://doi.org/10.46548/21vek-2021-1053-0029; https://www.elibrary.ru/TTQQNA

11. Oleynikov VV. Antioxidant and antimicrobial properties of oregano extract (*Origani vulgaris herba* L.). Foods and Raw Materials. 2020;8(1):84–90. http://doi.org/10.21603/2308-4057-2020-1-84-90; https://www.elibrary.ru/WORGNQ

12. Wang W, Xiong P, Zhang H, Zhu Q, Liao C, Jiang G. Analysis, occurrence, toxicity and environmental health risks of synthetic phenolic antioxidants: A review. Environmental Research. 2021;201:111531. https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111531

13. Righi F, Pitino R, Manuelian CL, Simoni M, Quarantelli A, De Marchi M, Tsiplakou E. Plant Feed Additives as Natural Alternatives to the Use of Synthetic Antioxidant Vitamins on Poultry Performances, Health, and Oxidative Status: A Review of the Literature in the Last 20 Years. Antioxidants. 2021;10(5):659. https://doi.org/10.3390/antiox10050659

14. Olajide TM, Rahman MdRT, Lou Z, Qi J. Natural or Synthetic Antioxidants in Foods. In: Goyal MR, Suleria HAR, editors. Human Health Benefits of Plant Bioactive Compounds. New York: Apple Academic Press; 2019. pp. 55–65. https://doi.org/10.1201/9780429457913

15. Uwineza PA, Waśkiewicz A. Recent advances in supercritical fluid extraction of natural bioactive compounds from natural plant materials. Molecules. 2020;25(17):3847. https://doi.10.3390/molecules25173847

16. Gallego R, Bueno M, Herrero M. Suband supercritical fluid extraction of bioactive compounds from plants, food-by-products, seaweeds and microalgae–An update. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2019;116:198–213. https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.030

17. Urbonavičienė D, Bobinas Č, Bobinaitė R, Raudonė L, Trumbeckaitė S, Viškelis J, *et al.* Composition and antioxidant activity, supercritical carbon dioxide extraction extracts, and residue after extraction of biologically active compounds from freeze-dried tomato matrix. Processes. 2021;9(3):467. https://doi.org/10.3390/pr9030467

18. Pimentel-Moral S, Borrás-Linares I, Lozano-Sánchez J, Arráez-Román D, Martínez-Férez A, Segura-Carretero A. Supercritical CO_2 extraction of bioactive compounds from *Hibiscus sabdariffa*. The Journal of Supercritical Fluids. 2019;147:213–221. https://doi.org/10.1016/j.supflu.2018.11.005

19. Ostolski M, Adamczak M, Brzozowsk B, Wiczkowski W. Antioxidant activity and chemical characteristics of supercritical CO_2 and water extracts from willow and poplar. Molecules. 2021;26(3):545. https://doi.org/10.3390/molecules26030545

20. Jelani ANA, Azlan A, Khoo HE, Razman MR. Fatty acid profile and antioxidant properties of oils extracted from dabai pulp using supercritical carbon dioxide extraction. International Food Research Journal. 2019;26(5):1587–1598.

21. Gong T, Liu S, Wang H, Zhang M. Supercritical CO_2 fluid extraction, physicochemical properties, antioxidant activities and hypoglycemic activity of polysaccharides derived from fallen *Ginkgo* leaves. Food Bioscience. 2021;42:101153. https://doi.org/10.1016/j.fbio.2021.101153

22. Muangrat R, Jirarattanarangsri W. Physicochemical properties and antioxidant activity of oil extracted from Assam tea seeds (*Camellia sinensis* var. *assamica*) by supercritical CO_2 extraction. Journal of food processing and preservation. 2020;44(3):e14364. https://doi.org/10.1111/jfpp.14364

23. Silva A, Rodrigues C, Garcia-Oliveira P, Lourenço-Lopes C, Silva SA, Garcia-Perez P, *et al.* Screening of bioactive properties in brown algae from the northwest iberian peninsula. Foods. 2021;10(8):1915. https://doi.org/10.3390/foods10081915

24. Tabakaev AV, Tabakaeva OV, Piekoszewski W, Kalenik TK, Poznyakovsky VM. Antioxidant properties of edible sea weed from the Northern Coast of the Sea of Japan. Foods and Raw Materials. 2021;9(2):262–270. https://doi. org/10.21603/ 2308-4057-2021-2-262-270

25. Rajauria G. In-vitro antioxidant properties of lipophilic antioxidant compounds from 3 brown seaweed. Antioxidants. 2019;8(12):596. https://doi.org/10.3390/antiox8120596

26. Aminina NM, Karaulova EP, Vishnevskaya TI, Yakush EV, Kim YK, Nam KH, *et al.* Characteristics of polyphenolic content in brown algae of the Pacific Coast of Russia. Molecules. 2020;25(17):3909. https://doi.org/10.3390/molecules25173909

27. Remya RR, Samrot AV, Kumar SS, Mohanavel V, Karthick A, Chinnaiyan VK, *et al.* Bioactive potential of brown algae. Adsorption Science and Technology. 2022;1–13. https://doi.org/10.1155/2022/9104835

28. Alloyarova YuV, Kolotova DS, Derkach SR. Nutritional and therapeutic potential of functional components of brown seaweed: A review. Foods and Raw Materials. 2024;12(2):398–419. https://doi.org/10.21603/ 2308-4057-2024-2-616

29. Sapozhnikov DI. Pigments of plastids of green plants and methods of their research, Moscow: Science; 1964. 129 p. (In Russ.). [Сапожников Д. И. Пигменты пластид зеленых растений и методы их исследования, Москва: Наука, 1964, 129 с.].

30. Molyneux P. The use of the stable free radical diphenylpicrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity. Songklanakarin Journal of Science and Technology. 2004;26(2):211–219.

31. Smirnoff N, Cumbes QJ. Hydroxyl radical scavenging activity of compatible solutes. Phytochemistry. 1989;28:1057–1060. https://doi.org/10.1016/0031-9422(89)80182-7

32. Ruch RJ, Cheng, S-J, Klaunig JE. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. Carcinogenesis. 1989;10:1003–1008. https://doi.org/10.1093/carcin/10.6.1003

33. Patel DS, Shah PB, Managoli NB. Evaluation of in-vitro antioxidant and free radical scavenging activities of *Withania somnifera* and *Aloe vera*. Asian Journal of Pharmacy and Technology. 2012;2(4):143–147.

34. Tabakaeva OV, Tabakaev AV. Supercritical extract from the Japanese sea brown algae *Undaria pinnatifida* as a source of bioactive compounds. Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2023;13(3):416–424. (In Russ.). https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-3-416-424; https://www.elibrary.ru/JRWASG

35. Lee CH, Park YN, Lee SG. Analysis and comparison of bioactive compounds and total antioxidant capabilities of Korean brown algae. Korean Journal of Food Science and Technology. 2020;52(1):54–59. https://doi.org/10.9721/KJFST.2020.52.1.54

36. Naveen J, Baskaran R, Baskaran V. Profiling of bioactives and *in vitro* evaluation of antioxidant and antidiabetic property of polyphenols of marine algae *Padina tetrastromatica*. Algal Research. 2021;55:102250. https://doi.org/10.1016/j. algal.2021.102250

37. Hodhodi A, Babakhani A, Rostamzad H. Effect of different extraction conditions on phlorotannin content and antioxidant activity of extract from brown algae (*Sargassum angustifolium*). Journal of Food Processing and Preservation. 2022;46(3):e16307. https://doi.org/10.1111/jfpp.16307

38. Heffernan N, Brunton N P, FitzGerald RJ, Smyth TJ. Profiling of the molecular weight and structural isomer abundance of macroalgae-derived phlorotannins. Marine Drugs. 2015;13(1),509–528. https://doi.org/10.3390/md13010509

39. Agregán R, Munekata PES, Franco D, Dominguez R, Carballo J, Lorenzo JM. Phenolic compounds from three brown seaweed species using LC-DAD–ESI-MS/MS. Food Research International. 2017;99:979–985. https://doi.org/10.1016/j. foodres.2017.03.043

40. Zolotariova YeK, Mokrosnop VM, Stepanov SS. Polyphenol compounds of macroscopic and microscopic algae. International Journal on Algae. 2019;21(1):5–24. https://doi.10.1615/InterJAlgae.v21.i1.10

41. Sanger G, Wonggo D, Montolalu LADY, Dotulong V. Pigments constituents, phenolic content and antioxidant activity of brown seaweed *Sargassum* sp. Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022;1033(1):012057. https:// doi.10.1088/1755-1315/1033/1/012057

42. Tabakaeva OV, Tabakaev AV. Carotenoid profile and antiradical properties of brown seaweed *Sargassum miyabei* extracts. Chemistry of Natural Compounds. 2019;55:364–366. https://doi.org/10.1007/s10600-019-02692-w

43. Fomenko SE, Kushnerova NF, Sprygin VG, Drugova ES, Lesnikova LN, Merzlyakov VYu, *et al.* Lipid composition, content of polyphenols, and antiradical activity in some representatives of marine algae. Russian Journal of Plant Physiology. 2019;66:942–949. https://doi.org/10.1134/S1021443719050054

44. Balasubramaniam V, June Chelyn L, Vimala S, Mohd Fairulnizal MN, Brownlee IA, Amin I. Carotenoid composition and antioxidant potential of *Eucheuma denticulatum*, *Sargassum polycystum* and *Caulerpa lentillifera*. Heliyon. 2020; 6(8):e04654. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04654

45. Gómez I, Huovinen P. Brown algal phlorotannins: an overview of their functional roles. In: Gómez I, Huovinen P, editors. Antarctic seaweeds: Diversity, adaptation and ecosystem services. Cham: Springer; 2020. pp. 365–388. https://doi. org/10.1007/978-3-030-39448-6_18

46. Ummat V, Tiwari BK, Jaiswal AK, Condon K, Garcia-VaqueroM, O`Doherty J. Optimisation of ultrasound frequency, extraction time and solvent for the recovery of polyphenols, phlorotannins and associated antioxidant activity from brown seaweeds. Marine Drugs. 2020;18(5):250. https://doi.org/10.3390/md18050250

47. Zheng H, Zhao Y, Guo L. A bioactive substance derived from brown seaweeds: Phlorotannins. Marine Drugs. 2022; 20(12):742. https://doi.org/10.3390/md20120742

48. Farvin KHS, Surendraraj A, Al-Ghunaim A, Al-Yamani F. Chemical profile and antioxidant activities of 26 selected species of seaweeds from Kuwait coast. Journal of Applied Phycology. 2019;31:2653–2668. https://doi.org/10.1007/s10811-019-1739-8

49. Gopidas SK, Subramani N. *In vitro* antioxidant and cytotoxic properties of fucoidan from three Indian brown seaweeds. Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. 2019;12(9):99–105. http://dx.doi.org/10.22159/ajpcr.2019.v12i9.34164

50. Koh HSA, Lu J, Zhou W. Structure characterization and antioxidant activity of fucoidan isolated from *Undaria pinnatifida* grown in New Zealand. Carbohydrate polymers. 2019;212:178–185. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.040

51. Swaminathan1 R, Syed Ali1 M, AnuradhaV, Abinaya R, Ananthalakshmi JS, Yogananth N. Antioxidant potential of fucose isolated from the marine macroalgae padina gymnospora. Bioscience Biotechnology Research Communications. 2021;14(3):1302–1308. http://dx.doi.org/10.21786/bbrc/14.3.59

52. Kalenik TK, Darwish F, Alradzhab M, Razgonova MP, Senotrusova TA, Motkina EV. Influence of CO_2 extracts of mint (*Mentha piperita* L.) and clove (*Syzygium aromaticum* L.) On the oxidative stability of soybean oil. Bulletin of Kamchatka State Technical University.2021;55:29–40. (In Russ.). https://doi.org/10.17217/2079-0333-2021-55-29-40; https://www.elibrary.ru/BNATOY

53. Čižmek L, Kralj MB, Čož-Rakovac R, Mazur DM, Ul'yanovskii NV, Likon M, *et al.* Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Four Medicinal Mediterranean Plants: Investigation of Chemical Composition and Antioxidant Activity. Molecules. 2021;26(18):5697. https://doi.org/10.3390/molecules26185697

54. Buelvas-Puello LM, Franco-Arnedo G, Martínez-Correa HA, Ballesteros-Vivas D, del Sánchez-Camargo AP, Miranda-Lasprilla D, *et al.* Supercritical Fluid Extraction of Phenolic Compounds from Mango (*Mangifera indica* L.) Seed Kernels and Their Application as an Antioxidant in an Edible Oil. Molecules. 2021;26(24):7516. https://doi.org/10.3390/molecules26247516

55. del Sánchez-Camargo AP, L-F Gutiérrez, Vargas SM, HA Martinez-Correa, Parada-Alfonso F, Narváez-Cuenca C-E. Valorisation of mango peel: Proximate composition, supercritical fluid extraction of carotenoids, and application as an antioxidant additive for an edible oil. The Journal of Supercritical Fluids. 2019;152:104574. http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2019.104574

56. Rebey IB, Bourgou S, Detry P, Wannes WA, Kenny T, Ksouri R, *et al*. Green Extraction of Fennel and Anise Edible Oils Using Bio-Based Solvent and Supercritical Fluid: Assessment of Chemical Composition, Antioxidant Property, and Oxidative Stability. Food and Bioprocess Technology. 2019;12:1798–1807. https://doi.org/10.1007/s11947-019-02341-8

57. Blasi F, Cossignani L. An overview of natural extracts with antioxidant activity for the improvement of the oxidative stability and shelf life of edible oils. Processes. 2020;8(8):956. https://doi.org/10.3390/pr8080956